## Chimie tehnologica II

## CUPRINS

## 1.NOȚIUNI FUNDAMENTALE ÎN CHIMIA TEHNOLOGICĂ ORGANICĂ

Chimia tehnologică organică, care studiază în special procesele de fabricare a compuşilor de natură organică are misiunea de a aplica la scară industrială diferite reacții chimice şi procese de separare, în scopul obținerii de numeroase substanțe utile atât de mare tonaj (acidul acetic, clorura de vinil, metanol, fenol, acetona, coloranți organici, surfactanți etc.) cât şi a celor de mic tonaj ( medicamente, reactivi organici).

Nu există o corelație generală, simplistă între chimia fundamentală şi cea tehnologică. Chimia tehnologică sau chimia industrială este un domeniu interdisciplinar, care utilizează cunoştințele chimiei fundamentale, ale ingineriei chimice, ale termodinamicii şi cineticii.

Procesul tehnologic reprezintă transformarea materiilor prime în produse intermediare sau finite cu ajutorul unuia sau mai multor procese chimice fundamentale şi a uneia sau mai multor operații fizice sau mecanice (desfăşurate paralel sau ciclic).

*Procesele chimice fundamentale* sunt halogenarea, sulfurarea, nitrarea, oxidarea, alchilarea, reducerea.

*Operațiile fizice şi mecanice*, numite *operații unitare* nu schimbă natura substanțelor respectiv nu implică reacții chimice. Aceste operații au ca obiective:

- pregătirea materiei prime
- izolarea produselor din mediul de reacție şi purificarea lor.

Principalele operații tip sau operații unitare sunt: transportul materialelor, atât a celor gazoase cât şi a lichidelor şi materialelor solide; concasarea, mărunțirea, sedimentarea, filtrarea, amestecarea, încălzirea şi răcirea, fermentarea, concentrarea, condensarea, cristalizarea, uscarea, distilarea şi rectificarea, extracția.

Mărimile care caracterizează performanța unui proces tehnologic sunt:

***Conversia totală***, notată $C_t$ sau x reprezintă raportul dintre cantitatea (kmoli, kg, $Nm^3$) de materie primă (respectiv reactant de referință) care s-a transformat în reacția chimică şi cantitatea de materie primă intrată într-un reactor. Se exprimă sau în procente conform relației:

$$C_t = \frac{C_p}{C_0} \cdot 100$$

unde:

$C_p$ – reprezintă cantitatea de materie primă transformată în toţi produşii obţinuţi (produs util, produşi secundari)

$C_0$ - reprezintă cantitatea de materie primă introdusă în reactor

***Conversia utilă*** notată $C_u$ , se defineşte prin raportul dintre cantitatea (*kmoli, kg, Nm*$^3$) de materie primă (respectiv reactanţi de referinţă) care s-a transformat în produs util, $C_{pu}$ şi cantitatea cantitatea (*kmoli, kg, Nm*$^3$) de materie primă introdusă într-un reactor, $C_0$.

$$C_u = \frac{C_{pu}}{C_0} \cdot 100$$

***Selectivitatea***, notată cu S, reprezintă , raportul dintre cantitatea de materie primă transformată în produs util şi cantitatea de materie primă transformată în toţi produşii:

$$S(\%) = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100$$

În procesele chimice industriale, reacţia utilă se desfăşoară într-un complex de reacţii paralel consecutive secundare, când se formează alături de produsul util şi alte produse. Selectivitatea arată care este cantitatea de reactant valoros consumată numai pentru obţinerea produsului util.

***Consumul specific*** reprezintă cantitatea de materie primă, materie auxiliară şi utilităţi care se consumă pentru fabricarea unităţii de măsură de produs finit (*kg, m*$^3$*, bucăţi, etc*.). De exemplu, consumul specific pentru obţinerea nitrobenzenului din benzen se defineşte prin raportul:

$$C_s = \frac{kg_{benzen}}{kg_{nitrobenzen}}$$

Consumul specific de energie termică, $C_{st}$ se exprimă prin relaţia:

$$C_{st} = \frac{kJ}{kg_{nitrobenzen}}$$

***Surse de materii prime în industria chimica organică***

Principalele materii prime prelucrate de industria chimică organică sunt: gazele naturale, ţiţeiul, cărbunii, materii prime vegetale şi animale. Se fac cercetări pentru a se introduce forme noi de materie primă. Produse care în anii trecuţi erau considerate deşeuri

devin materii prime industriale valoroase ( deşeurile cu conținut de celuloză, subproduse ale unor industrii, etc.).

Principalele tendințe şi sarcini ale chimiei tehnologice referitoare la materiile prime sunt:

- Efectuarea de cercetări pentru găsirea unor materii prime ieftine care să permită reducerea costului de fabricație al produselor;
- Folosirea de materii prime cât mai concentrate care să permită intensificarea proceselor tehnologice şi obținerea de produse de calitate;
- Valorificarea superioară a materiilor prime, reducând la minim sau eliminând deşeurile, prin aplicare unor tehnologii moderne şi complexe.

## 2. PRELUCRAREA PRINCIPALELOR MATERII PRIME NATURALE ŞI TRANSFORMAREA ÎN PRODUŞI DE BAZĂ AI INDUSTRIEI CHIMICE

Principalele materii prime naturale prelucrate de industria chimică sunt:

- cărbunii;
- țițeiul şi gazele naturale;
- materiile prime de origine vegetală sau animală.

Prin distilarea uscată a cărbunilor şi apoi prelucrarea produselor obținute se produc parafine, olefine şi hidrocarburi aromatice necesare în sintezele organice. Prelucrarea țițeiului şi a gazelor naturale sunt studiate de petrochimie. Din țiței se obțin combustibili , uleiuri lubrifiante, hidrocarburi alifatice şi aromatice, alchene, mercaptani care constituie materii prime importante sau intermediari ai sintezelor organice.

Materiile prime de origine vegetală şi animală sunt tot mai mult folosite în contextul crizei de energie deoarece sunt materii prime regenerabile. S-au elaborat si se aplica industrial procedee de fabricare a bioetanolului prin fermentația alcoolică a materiilor prime amidonoase (grâu, porumb, etc) sau a melasei, biosinteza etanolului pornind de la celuloză sau prin valorificarea biomasei din alge. Biodieselul se obține pornind de la uleiuri vegetale sau grăsimi animale prin transesterificare cu alcooli normali cu masă moleculară mică (metanol, etanol, n –butanol , n-pentanol, etc.).

## Carbochimia

Cărbunii fosili sunt utilizați drept combustibil industrial şi casnic şi ca materie primă pentru prelucrarea cocsului şi a semicocsului. Acestea sunt materii prime indispensabile la fabricarea fontei şi a oțelurilor. În procesul de cocsificare rezultă subproduse din care se separă materii prime pentru industria de sinteză organică. Carbochimia studiază transformările chimice ale cărbunilor şi ale derivaților acestora.

**Cocsificarea** este o metodă de prelucrare termochimică a cărbunilor la temperaturi ridicate (900-1050˚C), în absența aerului.

Rezultă cocsul (73% din compoziția produşilor procesului de cocsificare) şi alte produse de cocserie: gudron (4%), ape amoniacale (2,8%), benzen brut şi gaze de cocserie (20,2%).

## Produse obținute la cocsificare si utilizări ale cocsului

- **Cocs metalurgic, Φ = 25 mm;**

Utilizări:

1) In cuptoare metalurgice pentru elaborarea de: fonta, zinc, plumb sau drept combustibil pentru obținerea temperaturilor înalte necesare în cuptoare
2) La fabricarea carbidului $CaC_2$

- **Produs secundar, Φ = 0-10 mm;** utilizare drept combustibil la aglomerarea minereurilor
- **Subproduse:** Gudron, ape amoniacale si benzen brut, gaze de cocserie: hidrogen, metan, azot, oxizi de carbon, hidrocarburi.

Unitățile de cocsificare cuprind următoarele instalații:

- instalație pentru prepararea amestecului de materii prime;
- bateria de cuptoare de cocsificare;
- instalația de prelucrarea a apelor amoniacale;
- instalația de prelucrare a gudronului şi a benzenului
- instalații de desulfurare a gazelor de cocserie.

## Procesul tehnologic de cocsificare

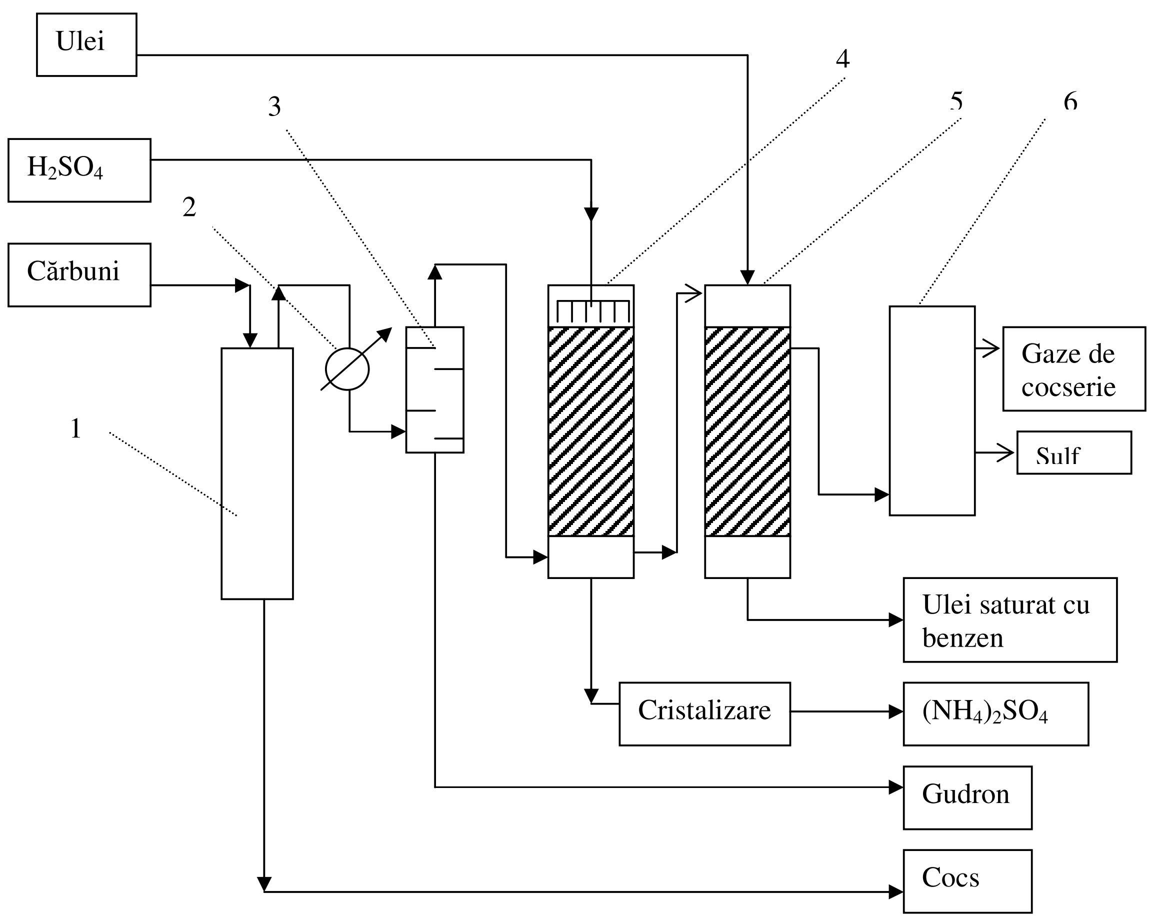
- Este un proces discontinuu.
- Are loc în camere de cocsificare paralelipipedice lungi, înguste având dimensiunile: L = 13-15 m; l = 0,4 m; h = 4-6 m
- *Camerele de cocsificare* sunt grupate în baterii de 40-50 camere. Acestea sunt încălzite din exterior prin canale de încălzire dispuse vertical. Canalele verticale sunt astfel dispuse încât să se facă încălzirea cu flacără a unui perete întreg.

- Încălzirea camerelor de cocsificare se face cu gaz de furnal, gaz de cocserie sau amestec de gaz metan cu gaz de furnal.

Căldura gazelor arse la încălzirea cuptorului se foloseşte la încălzirea gazelor combustibile şi a aerului necesar combustiei.

Datorită solicitărilor termice, mecanice şi chimice, cuptoarele de cocsificare sunt construite din materiale speciale:

- cărămizi de silice pentru pereții camerelor de cocsificare;
- cărămizi de şamotă pentru regeneratoarele de căldură.




*Schema tehnologică a instalației de cocsificare*

**1** - cuptor de cocsificare;  **2 -** răcitor gaze ; **3** - separator de gudron

**4 -** coloana de spălare a gazelor; **5** - coloană de absorbție; **6** – desulfurator.

În schemă au fost prezentate procesele şi operațiile la care sunt supuse produsele volatile care părăsesc *cuptorul de cocserie* (**1**).

- În *răcitorul* (**2**) are loc răcirea produselor volatile şi condensarea gudronului. Acesta se separă de faza gazoasă în *separatorul* G-L (**3**).
- Faza gazoasă care conține $NH_3$ este spălată în *coloana de spălare,* (**4**)**,** cu acid sulfuric. Se formează soluție de sulfat de amoniu din care sarea este separată prin concentrare şi centrifugare (nefigurată în schemă). Sulfatul de amoniu este folosit ca îngrăşământ în agricultură.
- Gazele care părăsesc coloana de 4 conțin vapori de benzen şi alte lichide volatile care sunt reținute în *coloane de absorbție* (**5**) prin spălare cu ulei mineral rece.

În desulfuratorul (**6**) are loc reținerea compuşilor cu sulf, în special a hidrogenului sulfurat.

### Prelucrarea produselor secundare ale cocsificării

Prin cocsificare se obțin, alături de cocs, care reprezintă 73% din compoziția finală, şi următoarele produse secundare:

- gazele de cocserie - 19,5 % ;
- lichide apoase 2,8 % - ape amoniacale;
- gudron 4 %.

**Gazele de cocserie** degajate din cuptorul de cocsificare sunt amestecuri complexe de gaze rezultate din descompunerea termică a cărbunilor în decursul cocsificării. Gazele de cocserie cuprind 2 fracțiuni:

- ***Fracțiunea necondensabilă*** formată din: hidrogen: 60%, metan: 24% şi alte gaze: 16%
- ***Fracțiunea condensabilă*** formată din vapori de hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xilen) denumite **BTX**, care se prelucrează împreună cu fracțiunea de gudron.

Gazele de cocserie conțin 25-40% din sulful existent în cărbunele inițial şi reprezintă o importantă sursă de sulf pentru industrie.

Recuperarea sulfului din gazele de cocserie (desulfurarea) se poate realiza pe cale umedă sau uscată.

***Desulfurarea uscată*** se face prin adsorbție pe adsorbanți solizi care conțin limonit (95%), rumeguş (4%), var (1%) şi uneori cărbune activ.

H2S este reținut (chemosorbție) de acest amestec cu formarea de sulfură de fier (III) prin reacția cu limonitul:

$$3\ H_2S\ +\ 2\ Fe(OH)_3\ =\ Fe_2S_3\ +\ 6\ H_2O$$

În prezența oxigenului se regenerează masa adsorbantă şi se obține sulful:

$$2\ Fe_2S_3 + 6\ H_2O + O_2 = 4\ Fe(OH)_3 + 3\ S_2$$

După epuizare, masa adsorbantă epuizată care conține sulfură ferică şi sulf se foloseşte ca materie primă pentru obținerea de acid sulfuric.

***Desulfurarea umedă*** se bazează pe un proces de oxidare a $H_2S$ în soluție de oxitioarseniat de sodiu $Na_3AsS_3O$.

$$H_2S + Na_3AsS_3O = Na_3AsS_4 + H_2O$$

După epuizarea soluției prin saturare cu sulf, are loc regenerarea oxidantului $Na_3AsS_3O$ prin tratarea cu oxigen (suflare de aer):

$$2\ Na_3AsS_4 + O_2 = 2\ Na_3AsS_3O + 2\ S$$

Procesul are loc în turnuri de adsorbție în care soluția oxidantă este circulată de sus în jos în contracurent cu gazele de cocserie supuse desulfurării.

După regenerare sulful se separă prin filtrare.

## Gazeificarea cărbunilor

***Gazeificarea cărbunilor*** este un proces termochimic de transformare a masei organice de cărbuni în gaze sub acțiunea unui agent de gazeificare care poate fi :

- aer;
- aer îmbogățit cu oxigen;
- oxigen;
- abur;
- dioxid de carbon;
- hidrogen.

Gazele rezultate în urma procesului se pot folosi:

- ca materie primă pentru industrie;
- drept combustibili gazoşi artificiali.

**Materii prime care se supun procesului de gazeificare**:

- cărbuni bruni;
- huila slabă;
- cărbuni cocsificați;
- deşeuri organice care nu se pot valorifica pe alte căi.

În funcție de natura agentului de gazeificare se obțin diferite tipuri de gaze (tabel 1).

Avantajele utilizării combustibililor gazoşi față de cei solizi şi lichizi:

- se amestecă foarte bine cu aerul; pentru ardere sunt necesare instalații mai simple;

- arderea este uniformă;
- prin arderea lor nu rezultă cenuşă.

**Produse rezultate din gazeificarea cărbunilor si caracteristicile lor**

| Denumire produs | Agent de gazeificare | Compoziție | Q [kcalNm$^3$] | Utilizări |
|---|---|---|---|---|
| Gaz de aer | aer | CO: N2=1:1 | 900-1200 | combustibil |
| Gaz de apă | Vapori de apă | CO + H2 | 2400-2800 | Materie primă de sinteză |
| Gaz mixt | Aer + apa (vapori) | CO + H2<br>CO + N2 | 1200-1500 | Materie primă de sinteză |
| Gaz carburant | Vapori de apă | CO + H2 + hidrocarburi | 5000 | Combustibil<br>Materie primă |
| Oxigazul de apă | Abur + oxigen | CO + H2 | 2500 | Materie primă, exclusiv |
| CO tehnic | CO2 + O2 | 2 CO + H2 | 2500 | Materie primă |
| Oxigazul sub presiune | Abur + oxigen | CO + H2 + CH4 | 2500 | Materie primă |

***Principalele reacții chimice*** care au loc în timpul procesului de gazeificare sunt:

- reacții de oxidare a carbonului în prezența oxigenului din aer sau a vaporilor de apă;
- reacții de formare a hidrocarburilor din elemente.

Unele reacții sunt exoterme, altele endoterme:

***Reacții exoterme***

Ardere totală: $C + O_2 = CO_2$

Ardere parțială: $2\,C + O_2 = 2\,CO$

Conversia CO: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

Formarea metanului: $C + 2\,H_2 = CH_4$

***Reacții endoterme***

Formarea CO: $C + CO_2 = 2\,CO$

Formarea gazului de apă: $C + H_2O$ (vapori) $= CO + H_2$

Reprezentarea proceselor chimice care au loc în cursul gazeificării:

- Descompunerea (piroliza) cărbunelui
- Reacția materialului cărbunos rămas după piroliză cu vaporii de apă şi oxigenul

Se aplică mai multe procedee de gazeificare a cărbunilor.

Procedeele de gazeificare a cărbunilor sunt ***autoterme***: căldura necesară proceselor exoterme este generată în gazogen (reactorul în care are lor gazeificarea).

Procesele de gazeificare decurg în condiții energice: 1200-1800°C şi 25-70 atm.

Unul din procedeele moderne, procedeul Kellogg permite gazeificarea cărbunilor la 950°C.

**Hidrogenarea catalitică a cărbunilor**

O parte din gazele care rezultă în procesul de gazeificare se pot utiliza la hidrogenarea catalitică a cărbunilor, proces din care se obțin următoarele produse:

- petrol sintetic
- parafină
- ceruri
- acizi organici
- hidrocarburi.

Pentru hidrogenarea catalitică au fost elaborate mai multe procedee, dintre care:

- *procedeul Bergius* este cel mai cunoscut;
- *hidrogenarea indirectă*;
- *procedeul Fischer-Tropsch.*

***Procedeul Bergius***

Condițiile de hidrogenare: 450-470° C; 200 atm.

Catalizatori: cobalt şi molibden

Masa supusă hidrogenării este formată din praf de cărbune, ulei greu şi pulbere de catalizator pe bază de cobalt şi molibden.

Au loc reacții de scindare reductivă a moleculelor mari şi hidrogenarea compuşilor aromatici şi a olefinelor.

Reacția globală este:

$$n\,C + (n+1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$$

Amestecul de produse rezultate se prelucrează prin rectificare rezultând:

- ***alcani inferiori*** C1-C4,
- ***fracțiunea denumită nafta*** care este asemănătoare cu un amestec de benzină şi petrol obținut din țiței
- Ulei
- Sulf
- Amoniac.

***Hidrogenarea indirectă*** cuprinde procedeul de hidrogenare a amestecului de oxid de carbon şi hidrogen din gazul de apă. Rezultă alcool metilic, petrol sintetic.

***Procedeul Fischer-Tropsch*** se desfăşoară în reactoare multitubulare în prezenţă de catalizatori de oxid de toriu şi oxid de cobalt sau Co, Fe si Ru.

Reacţii care au loc:

$$n\,CO + 2n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,H_2O$$

$$2n\,CO + n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,CO_2$$

$$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$$

Produşii obţinuţi depind de raportul molar CO : $H_2$, de condiţiile de reacţie (temperatură, presiune) şi de debitul de alimentare a reactanţilor.

*Produşi de reacţie obţinuţi prin procedeul Fischer Tropsch în funcţie de condiţiile de reacţie*

| Condiţii de reacţie | Produs |
|---|---|
| Presiuni mari, 450°C $ThO_2Al_2O_3$ | Izoalcani |
| 10-20 atm, 170°C, Co | Hidrocarburi alifatice solide |
| 10-20 atm, 180-190°C, Co | Hidrocarburi alifatice lichide |
| 10-20 atm, 200-210°C, Co | $CH_4$ |

## Petrochimia

### Compoziţia ţiţeiului

Compoziţia medie a ţiţeiului este: 85% C; 12-14% H şi procente mici de O, N şi S.

Ţiţeiul este un amestec complex de hidrocarburi din următoarele clase:

- alcani numiţi şi parafine;
- cicloalcani numiţi şi naftene;
- hidrocarburi aromatice.

În funcţie de ponderea acestor clase de hidrocarburi, ţiţeiul se numeşte parafinos sau naftenic.

În tabelul urmator este redată compoziţia unui ţiţei parafinos în comparaţie cu cea a unui ţiţei naftenic:

*Compoziția unor țițeiuri parafinoase și naftenice*

| | **Țiței parafinos** | | | **Țiței asfaltos** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Parafine | Naftene | Aromate | Parafine | Naftene | Aromate |
| Benzina | 60 | 30 | 5 | 35 | 55 | 10 |
| Petrol | 60 | 30 | 10 | 20 | 60 | 20 |
| Motorina | 35 | 50 | 15 | - | 65 | 35 |
| Reziduu de distilare | 20 | 65 | 15 | - | 55 | 45 |

## Extracția țițeiului

Exploatarea petrolului se realizează:

- cu pompe de mare putere ;
- cu sonde de mare adâncime;
- cu ajutorul unor platforme de foraj marin.

## Prelucrarea țițeiului

După ce este extras, țițeiul este transportat la rafinării unde are loc condiționarea lui şi apoi prelucrarea primară şi secundară.

***Prelucrarea primară*** constă în distilarea fracționată.

***Prelucrarea secundară*** constă în ***cracarea*** şi ***piroliza*** unor fracțiuni de distilare.

Prelucrarea țițeiului se face în rafinării. Rafinăriile moderne prelucrează 5-20 milioane de tone de țiței pe an.

Rafinăriile produc:

- combustibili: benzină, motorină, kerosen;
- lubrefianți;
- materii prime pentru industria chimică.

## Procese de prelucrare a țițeiului

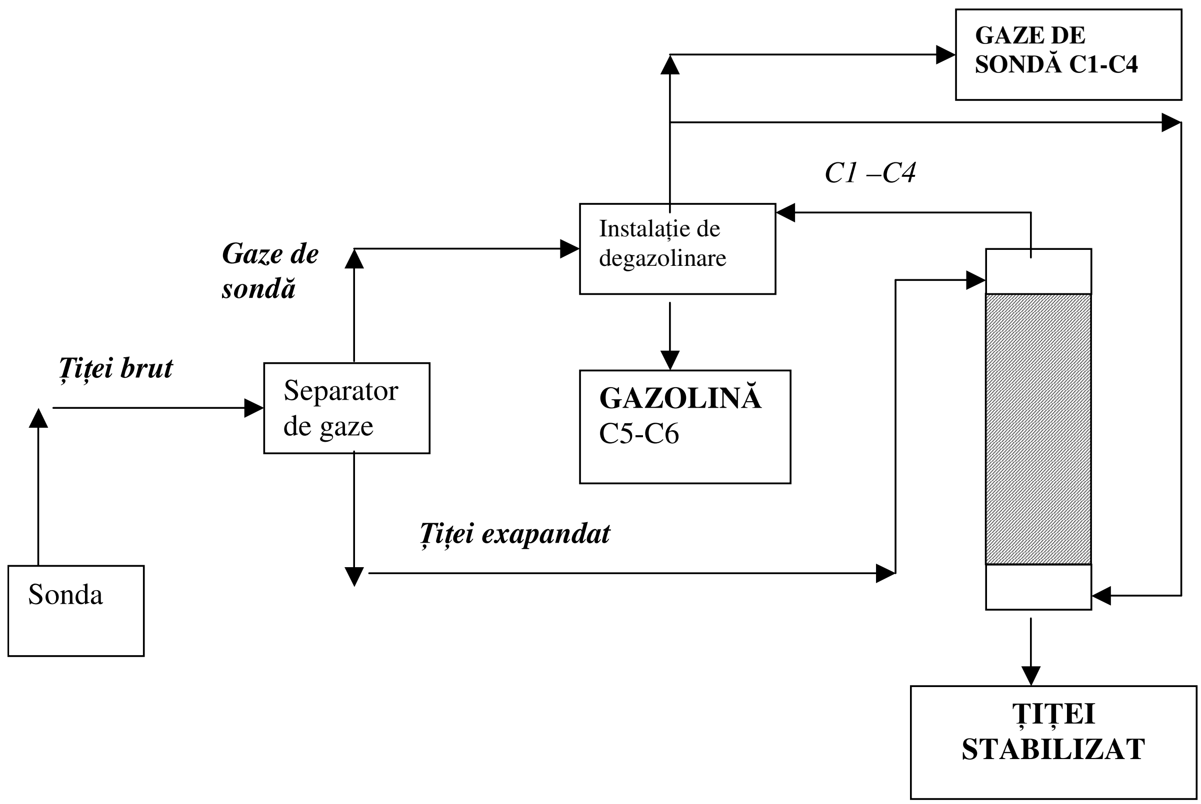
Procesele de prelucrarea primară şi secundară a țițeiului cuprind următoarele etape:

- prelucrarea preliminară a țițeiului;
- distilare  la presiunea atmosferică;
- distilarea sub vid a păcurii;

- piroliza unor fracțiuni de distilare;
- cracarea catalitică şi termică a unor fracțiuni petroliere;
- separarea gazelor de rafinare şi prelucrarea lor.

Prelucrarea preliminară a țițeiului constă în operații prin care se „stabilizează” compoziția acestuia, astfel încât să poată ulterior să fie prelucrat prin distilare în rafinării.

Se îndepărtează gazele dizolvate, apa sărată şi impuritățile solide (nisip, argilă, calcar).




*Schema instalației de stabilizare a țițeiului*

***Îndepărtarea apei*** din țiței este necesară deoarece în caz contrar, prelucrarea ulterioară a acestuia este îngreunată datorită următoarelor fenomene:

Apa formează cu țițeiul emulsii; acestea determină variații mari ale presiunii şi ale volumului, nedorite în procesul de distilare;

- Apa conține săruri dizolvate: $CaCl_2$, $MgCl_2$; acestea se depun pe tubulatura sistemelor de încălzire sau răcire; prin hidroliză la peste 150°C dau HCl cu caracter corosiv;

***Îndepărtarea apei*** se realizează astfel:

- Trecerea țițeiului peste filtre celulozice hidrofile;
- Centrifugare

- Tratare cu substanțe tensioactive care realizează dezemulsionarea.

**Caracteristicile principalelor fracțiuni petroliere obținute prin distilarea la presiunea atmosferică**

| Fracțiunea de distilare | Interval de distilare | Nr. de atomi de carbon | Observații |
|---|---|---|---|
| Benzină | 50-200 | 5-10 | Viscozitatea la 50°C creste |
| Petrol | 200-300 | 10-12 | |
| Motorină | 300-350 | 13-25 | |
| Păcură | 280-400 | > 25 | |

**Distilarea fracționată a țițeiului**

Distilarea fracționată este o metodă de separare a amestecurilor bazată pe diferența dintre temperaturile de fierbere a componenților.

Țițeiul este un amestec complex compus din numeroase substanțe (minim 50), care au punctele de fierbere foarte apropiate (diferențe de 2…5°C).

În acest caz, distilarea fiecărei substanțe în parte nu este posibilă. Vaporii degajați de lichid se compun din amestecuri de mai multe substanțe. Între vapori şi lichid se stabileşte un echilibru. Vaporii vor fi mai bogați decât lichidul în componenți mai volatili. Pe măsură ce creşte temperatura (la baza coloanei de distilare), vaporii vor fi mai bogați în componenți mai grei.

**Distilarea păcurii în vid (la presiune redusă)**

Reziduul de la distilare țițeiului la presiunea atmosferică este supus distilării la presiune redusă (vid parțial de 120-150 mm Hg).

Distilarea la presiune redusă permite realizarea procesului de vaporizare la temperaturi mult mai joase; se evită descompunerile care ar putea avea la temperaturi ridicate.

Prin distilarea în vid a păcurii se obțin uleiurile lubrefiante (de uns) formate din hidrocarburi $C_{20}$–$C_{25}$. Cu cât conținutul uleiului în cicloalcani şi hidrocarburi aromatice cu catene laterale lungi este mai mare cu atât variația viscozității uleiului cu temperatura este mai mică şi uleiul formează mai bine filmul de ungere.

Reziduul de la distilarea în vid a păcurii este ***asfaltul*** (numit şi bitum).

Asfaltul provine din hidrocarburi aromatice superioare prin condensări oxidative. Asfaltul serveşte la acoperirea şoselelor, în construcții, la prevenirea coroziunii.

Benzinele obținute direct prin distilarea primară a petrolului nu corespund calitativ cerințelor tehnicii moderne şi sunt insuficiente cantitativ. Pentru satisfacerea cerințelor de benzină şi de fracțiuni de hidrocarburi inferioare ($C_2$…$C_5$), mai valoroase ca materii prime, se procedează la ***cracarea*** (ruperea) fracțiunilor mai grele (motorină, păcură parafinoasă) în fracțiuni mai uşoare folosind procedee de ***cracare termică*** şi de ***cracare catalitică***.

**Cifra octanică a benzinelor**

Calitatea unei benzine se apreciază prin cifra octanică CO.

CO exprimă capacitatea amestecului de aer şi vapori de benzină de a rezista la comprimare fără să explodeze spontan.

CO a unei benzine se determină prin aprecierea comportării benzinei respective într-un motor experimental comparată cu: un amestec de ***n-heptan***, care are **CO=0** şi ***izo-octan*** (2,2,4-trimetilpentan), a cărui **CO=100**.

O benzină cu CO = 90 va avea calitățile unui amestec de 90% izo-octan şi 10% n-heptan. Cu cât cifra octanică este mai mare, cu atât calitatea benzinei este mai bună.

**Cracarea catalitică a produselor petroliere**

Cracarea catalitică este operația de transformare chimică a fracțiunilor petroliere prin care fracțiunile grele sunt convertite în fracțiuni mai uşoare de tipul benzinei.

Primii catalizatori utilizați au fost de tip acid ($Al_2O3$- $SiO_2$), dar în prezent se folosesc catalizatori zeolitici modificați care permit controlul activității catalitice.

Reacțiile principale de cracare au loc datorită ruperii legăturilor C–C şi C–H din parafine, olefine, compuşi alchil-aromatici.

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p}, \quad n = m + p$$

$$C_nH_{2n} \rightarrow C_pH_{2p} + C_zH_{2z}$$

$$Ar–C_nH_{2n+1} \rightarrow ArH + C_nH_{2n}$$

Pe lângă reacțiile principale au loc reacții secundare care modifică compoziția amestecului de reacție care va conține în plus izo-olefine, produşi de condensare etc.

Cicloalcani + olefine → Hidrocarburi aromatice + parafine

Hidrocarburi aromatice + parafine → Produşi de condensare

Alcani → Izoalcani

Olefine → Izoolefine

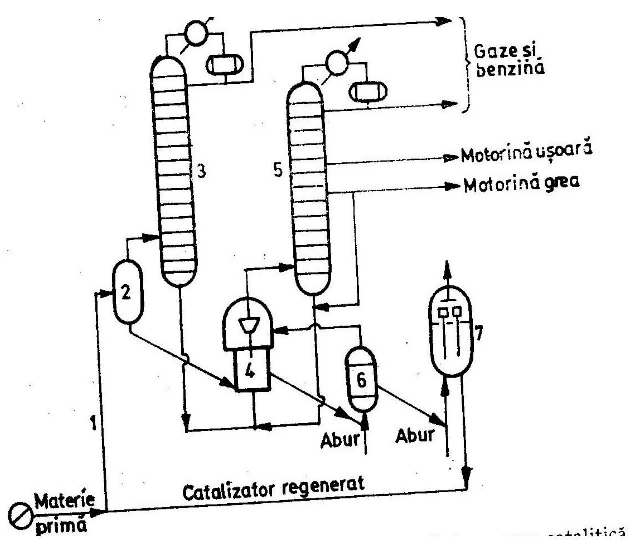
**Procesul de cracare catalitică**

Materialul supus cracării, în fază de vapori, la temperatură relativ joasă (450°C) şi presiune relativ joasă (1-15 at) este tratat cu catalizator sub formă de pulbere ca strat fluidizat.

Catalizatorul se regenerează continuu, în cursul procesului prin arderea cărbunelui cu care se acoperă.

În cracarea catalitică se formează mai puține gaze (metan, etan) şi mai multe hidrocarburi mijlocii ($C_3$, $C_{10}$) decât în cracarea termică.

Benzina rezultată conține mai puține alchene, mai multe hidrocarburi aromatice provenite din ciclizarea şi dehidrogenarea alcanilor.




1. conductă în care are loc prima treaptă a procesului de cracare
2. separator
3. coloană de distilare fracționată a produselor primei trepte de cracare
4. reactor în care are loc a doua treaptă de cracare
5. coloană de distilare fracționată a produselor de la a 2-a treaptă de cracare
6. striper
7. regenerator

*Schema tehnologică a unei instalații de cracare catalitică cu două trepte de reacție*

Prima treaptă de cracare catalitică are loc chiar în ***conducta 1***, în care se transportă catalizatorul. Are loc cracarea catalitică a materiei prime în stare de vapori. După ieşirea din prima treaptă, gazele cracate sunt introduse în ***separatorul 2*** şi apoi în ***coloană de distilare fracționată 3***. În partea superioară a coloanei 3 se separă produsele uşoare. Produsele mai grele decât benzina, respectiv motorinele rezultate din prima treaptă de cracare, sunt trecute în ***reactorul 4***, unde se desfăşoară a doua treaptă de cracare sub acțiunea catalizatorului separat în separatorul 2 şi introdus în reactorul 4.

Produşii de reacție rezultați în a 2-a treaptă de cracare catalitică sunt evacuați din reactorul 4 în ***separatorul 6.*** Aici are loc separarea catalizatorului solid de produşii de reacție care sunt trecuți în ***coloana de fracționare 5*** unde se separă benzina şi motorinele.

Catalizatorul este transferat în ***aparatul de regenerare (striper) 7,*** unde are lor striparea cu abur a acestuia (eliminarea învelişului de particule de carbon depuse pe particulele de catalizator).

## 3. **PIROLIZA**

Obţinerea olefinelor (alchenelor) se realizează pornind de la diverse materii prime prin procese tehnologice, care, convenţional sunt numite *piroliză.*

Piroliza este procesul prin care hidrocarburile sunt introduse în reactor şi supuse temperaturilor de peste 600˚C un anumit timp, în funcţie de materia primă.

În decursul procesului de piroliză au loc reacţii de dehidrogenare şi de cracare, într-o proporţie care depinde de numărul de atomi de carbon ai hidrocarburii supusă cracării. La piroliza etanului se obţine numai etenă şi hidrogen, dar la piroliza propanului are loc şi o reacţie de cracare cu formare de etenă şi metan.

În funcţie de temperatură şi de timpul de contact, pe lângă reacţiile primare de cracare şi dehidrogenare, au loc şi reacţii secundare, dintre care cea mai importantă este formarea de hidrocarburi aromatice.

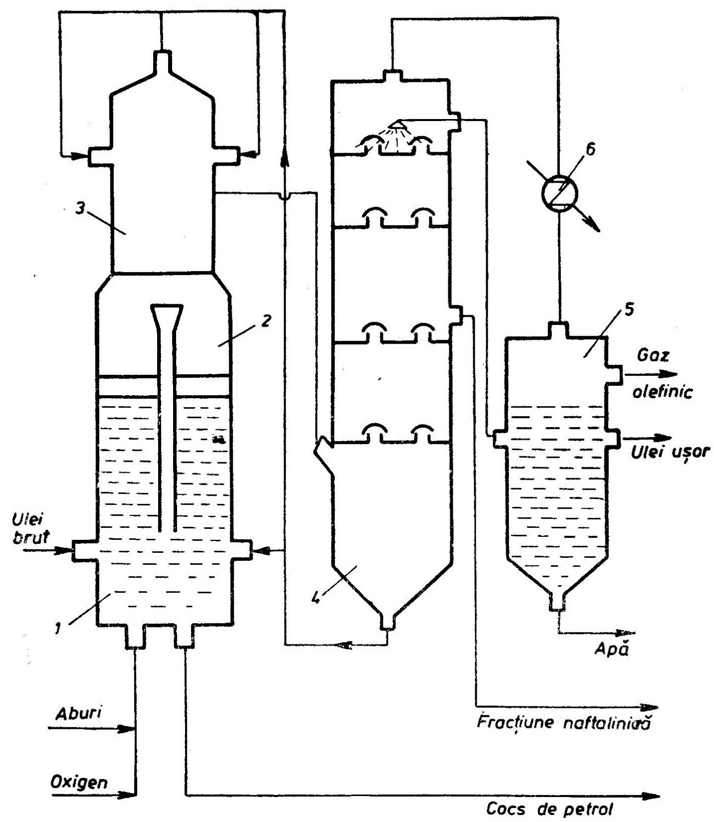
**Piroliza benzinelor uşoare**

În procesul de piroliză a benzinelor uşoare se obţin , în funcţie de temperatura de lucru ( 810-860˚C) şi de timpul de contact , diferite proporţii de etenă, propenă, hidrocarburi aromatice. Procesele tehnologice de piroliză a benzinelor sunt endoterme sau autoterme. Firma BASF a elaborat un procedeu autoterm de piroliză a benzinelor în care se lucrează la temperatura de 720-730 ˚C. Această temperatură se obţine prin arderea de bile de cocs care se află în reactor în strat fluidizat, stare obţinută prin insuflarea de oxigen şi vapori de apă (reactorul 1). Vaporii de apă sunt amestecaţi cu oxigen înainte de a pătrunde în reactor. După circa 10 cm de pătrundere a oxigenului în patul de cocs, arderea este terminată. În zona de strat fluidizat se amestecă particulele fierbinţi din zona reacţiei exoterme cu zona mai rece a reacţiei endoterme, rezultând o temperatură uniformă în cele două zone.

Fracţiunea de petrol (benzină sau ulei brut) este introdusă la circa 50 cm deasupra grătarului prin mai multe duze, unde arderea a avut deja loc, astfel că reacţia de oxidare este despărţită de piroliză. Produsele de piroliză sunt eliberate de praful de cărbune în ciclonul 2, apoi sunt răcite la circa 300 ˚C pentru a se împiedica reacţiile secundare. Răcirea are loc în zona de răcire 3 a reactorului, cu ajutorului uleiului rezultat în urma distilării în coloana de distilare 4. Acest ulei se reintroduce continuu în zona de piroliză şi este format din

hidrocarburi aromatice cu masă moleculară ridicată care se lipesc pe suprafaţa particulelor de cocs, şi contribuie prin ardere la realizarea căldurii necesare în zona de reacţie.

Gazele rezultate din reactor , aflate la temperatura de 300 ˚C sunt trecute în coloana de distilare 4 , care are în partea superioară 100 ˚C. Din coloana de distilare se scoate pe la parte inferioară ( din blaz) ulei care este introdus în reactorul 1 ca agent de răcire al gazelor rezultate prin piroliză. De la mijlocul coloanei , se scoate o fracţiune bogată în naftalină. Produsul rezultat în partea superioară a coloanei, este răcit şi apoi trecut în separatorul 5 unde se separă apă, ulei uşor şi gaz ( care conţine 33 % etenă).




1- Reactor
2 – Ciclon
3 – Zona de răcire a reactorului
4 –Coloana de distilare
5 - Separator faze
6 - Răcitor

***Schema tehnologică de fabricare a etilenei din benzine prin procedeu autoterm***

**Piroliza metanului pentru fabricarea acetilenei**

Reacția de formare a acetilenei din metan are loc numai la temperaturi de peste 1400 ˚C; analiza termodinamică indică drept condiții optime temperaturi de 1500 ± 100 ˚C

$$2\ CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3\ H_2 \qquad \Delta H = 91{,}1\ kcal$$

Concomitent cu reacția principală au loc şi următoarele reacții secundare:

$2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2$ ΔH = 48,3 kcal

$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$ ΔH = 42, 6 kcal

$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ΔH = 17,9 kcal

$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$ ΔH = -54,1 kcal

Procedee de fabricare

Reacția de fabricare a acetilenei din metan este puternic exotermă şi necesită un mare aport de căldură din exterior, care se poate asigura prin următoarele metode:

- prin piroliza metanului ca ajutorul unui cuptor regenerativ;
- prin oxidarea parțială a metanului;
- prin cracarea electrică a metanului.

Întrucât reacția are loc cu mărire de volum, se lucrează la presiuni joase.

# 4. HALOGENAREA

## Aspecte termodinamice ale proceselor de halogenare

Se consideră reacția de halogenare:

$$R\text{–}H + X_2 \rightarrow R\text{–}X + HX$$

$$X = F, Cl, Br$$

Cu ajutorul ecuației Gibbs-Helmholtz se poate afla dacă reacția este termodinamic posibilă.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

In cazul când X = F, Cl, Br, reacțiile sunt termodinamic posibile, $\Delta G < 0$ , $\Delta H << 0$

În schimb, iodurarea directă este termodinamic imposibilă, $\Delta H > 0$, termenul $T \Delta S < \Delta H$ , iar $\Delta G > 0$.

Efectul termic exoterm, $\Delta H$ la reacția de fluorurare este de aprox. 100 kcal/mol, iar la clorurare este de aprox. 30 kcal/mol.

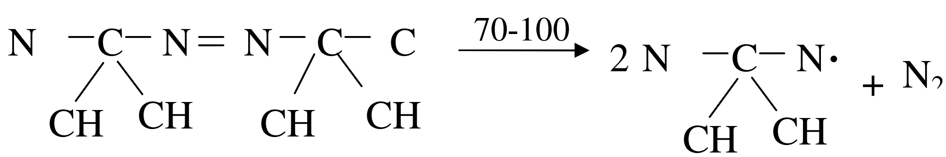
## Aspecte cinetice ale proceselor de halogenare

Alcanii sunt hidrogenați prin mecanism radicalic. Variantele tehnologice diferă prin natura fazei de inițiere care poate fi:

- chimică;
- termică
- fotochimică.

***Inițierea termică*** necesită o energie de activare $E_a \approx 130$ kcal/mol, mai mare decât ***inițierea fotochimică***, $E_a \approx 20\text{-}40$ kcal/mol. Pentru inițierea chimică este necesară o energie de activare intermediară, $Ea \approx 80$ kcal/mol.

Pentru inițierea chimică se folosesc molecule capabile să genereze radicali liberi. Astfel de molecule sunt azo-bis izobutironitrilul sau diferiți peroxizi.

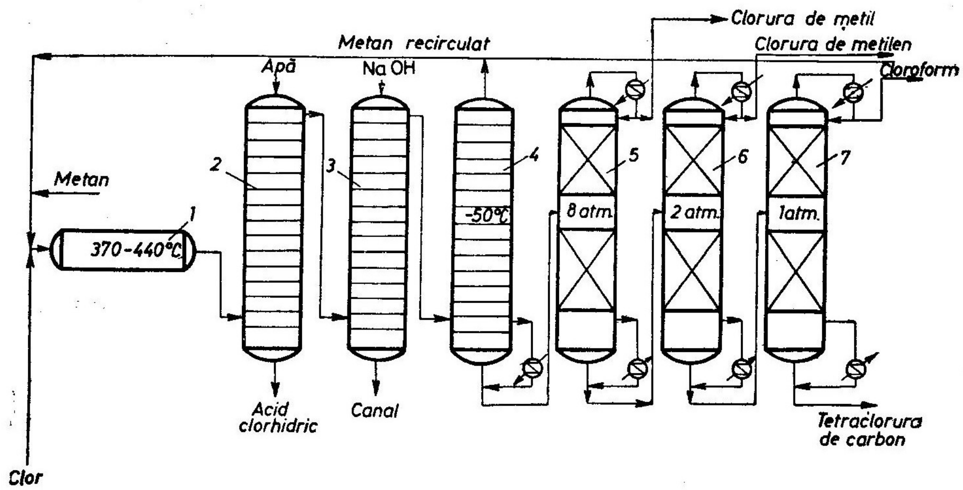



$$(C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{120} 2C_6H_5COO \longrightarrow 2C_6H5\cdot$$

## Clorurarea metanului

Pentru clorurarea metanului se foloseşte in special procedeul termic. În urma procesului de clorurare termică a metanului se obțin: clorura de metil, clorura de metilen, cloroformul şi tetraclorura de carbon.

Se lucrează cu clor uscat de 98% puritate si cu gaz metan de 99% puritate, în raport molar 1:5. În figura 1 este prezentată schema instalației de clorurare termică a metanului prin procedeul Hoechst. Reacția are loc la 370-440°C, aproape în proporție de 100% cu consumul aproape integral al clorului şi cu conversia parțială a metanului (metanul nereacționat se recirculă). În acest proces se formează toate produsele de clorurare a metanului; ponderea lor depinde de raportul $CH_4 : Cl_2$.




*Schema instalației de clorurare a metanului*

1 - reactor de clorurare; 2 - coloană de spălare; 3 - coloană de spălare;

4 - coloană de răcire; 5 , 6, 7 - coloane de distilare fracționată.

Clorul uscat şi metanul se introduc împreună cu gazul recirculat în reactorul 1. Procesul tehnologic se desfăşoară cu exces de metan pentru fabricarea produşilor cu grad mic de clorurare. Când se urmăreşte obținerea exclusivă a produselor cu conținut ridicat de clor, se poate recircula clorura de metil sau clorura de metilen (sau ambele produse de reacție). După ieşirea din reactorul 1, amestecul de produşi de reacție şi reactanți netransformați este răcit, iar acidul clorhidric format este îndepărtat în coloanele de absorbție 2 şi 3 care sunt stropite cu apă respectiv cu soluție de NaOH. Apoi, amestecul de gaze este răcit la –50°C în coloana de răcire 4 pentru a separa metanul nereacționat de produsele clorurate. Metanul rezidual este reintrodus în reactorul 1.

Amestecul de lichide colectat la partea inferioară a coloanei de răcire 4 este trimis în coloanele de distilare fracționată, 5, 6 şi 7 unde se separă clorura de metil, clorura de metilen, cloroformul. În blazul coloanei 7 rămâne tetraclorura de carbon, care este eliminată continuu din instalație. Coloanele 5 şi 6 lucrează sub presiune, iar coloana 7 la presiunea normală

## HALOGENAREA ALCHENELOR

### Clorurarea propenei

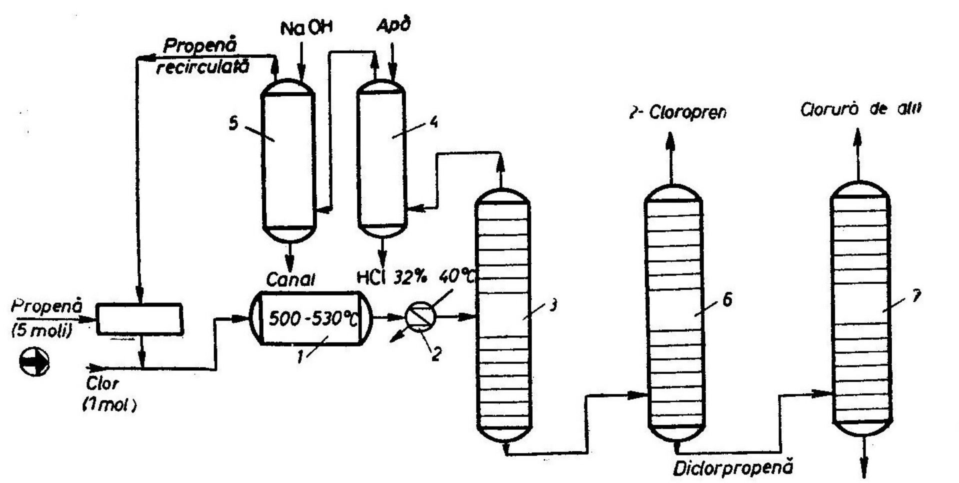
Clorura de alil se obține prin clorurarea propenei în poziție alilică. Procesul de clorurare are loc necatalitic, la temperaturi de 500-530ºC în reactoare adiabatice. Reacția principală este:

$$Cl_2 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

Reacția secundară cea mai importantă este clorurarea în continuare a clorurii de alil la 1,3-diclor propan. Această reacție este favorizată de temperaturi scăzute: la 200ºC reacția predominantă este cea de adiție.

Diclorpropanul este prezent în proporție apreciabilă, chiar şi la temperaturi de 600ºC.

În figura 2 este prezentat procesul tehnologic de obținere a clorurii de alil. Raportul molar propenă : clor este de 5:1. Timpul de contact al reactanților este de 2-3 s (în conformitate cu debitul reactanților).




*Schema tehnologică a instalației de clorurare a propenei la clorura de alil*

1 - reactor; 2 - răcitor; 3 - coloană de rectificare; 4 - coloana de spălare; 5 - coloana de neutralizare; 6 - coloană de rectificare; 7 - coloană de rectificare

Reactorul 1 este alimentat continuu cu propenă şi clor în raport molar 5:1. Produsele rezultate din reactorul 1 sunt răcite la –40ºC în răcitorul 2 şi apoi introduse în coloana de rectificare 3,

unde se separă la partea superioară acid clorhidric şi propenă. Acest amestec trece apoi într-o coloană de spălare cu apă 4, unde se extrage acidul clorhidric, rezultând o soluție de 32% acid clorhidric.

Propena este apoi trecută într-o coloană de spălare cu sodă caustică – 5 – unde se elimină urmele de acid clorhidric antrenate, iar apoi se recirculă în instalație.

Clorura de alil brută trece în coloană de rectificare, 6, unde se separă fracțiunile uşoare, în special 2-cloropren. Apoi produsul trece într-o a treia coloană de rectificare, 7. În partea superioară a coloanei 7 rezultă clorură de alil purificată, iar în blaz rămâne diclorpropan şi diclorpropenă.

Randamentul este de circa 80 %.

## 5. NITRAREA

***Nitrarea*** este unul din cele mai vechi procese folosite în industria chimică organică şi se realizează pe scară industrială de peste 100 de ani. Procesul de nitrare este aplicat la: fabricarea coloranților, a explozivilor şi a izocianaților. În multe cazuri, compusul nitroderivat este un intermediar în obținerea compusului aminic corespunzător.

Nitrarea este reacția prin care se introduce unul sau mai multe grupe nitro (-$NO_2$) într-o moleculă. Grupa funcțională nitro poate fi legată la atomul de carbon pentru a forma compuşi nitroaromatici sau nitroalifatici. Grupa nitro poate fi legată de un atom de oxigen pentru a foram un nitro-ester sau poate fi legată de un atom de azot , formând o nitroamină.

### Agenți de nitrare

În majoritatea nitrărilor agentul electrofil este ionul nitroniu $NO_2^+$. Acesta este prezent în cantitate redusă în acidul azotic concentrat ca urmare a echilibrului:

$$2HNO_3 \Leftrightarrow H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ \Leftrightarrow +NO_2^+ + H_2O$$

Circa 3 % din acidul azotic pur este ionizat ca ion nitroniu. Cu cât acidul azotic este mai diluat, cu atât va fi mai joasă concentrația ionului nitroniu.

În prezența altor acizi mai tari, creşte ionizarea la ion de nitroniu. Acidul azotic în acid sulfuric de concentrație 94 % sau mai mare este ionizat în întregime la ion nitroniu:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \Leftrightarrow +NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

Reacția de nitrare este puternic exotermă. De aceea, reacția trebuie să fie controlată printr-o răcire sistematică şi eliminarea căldurii rezultate. În reacția de nitrare a hidrocarburilor, pe lângă căldura de reacție trebuie să se ia în considerare şi căldura de diluție a acizilor, datorită apei care rezultă din reacție şi care depinde de compoziția amestecului nitrant, respectiv de raportul $HNO_3 : H_2SO_4 : H_2O$.

## Bibliografie


1. Aurel Blaga şi col. –Tehnologie chimică generală şi procese tip, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
2. Maria Jitaru –Chimie industrială De la resurse la produşi. Ed. Risoprint, Cluj-Napoca 2002.
3. Spiridon Oprea, Tehnologie chimica organica, Editura Tehnica, Bucuresti, 1992
4. Liviu Cormos, Maria Stanca, Ioan Todea –Lucrări practice la tehnologie chimică organica, Ed. Universitatii Babeş –Bolyai, Cluj-Napoca, 1992.
5. Maria Stanca, Andrada Maicaneanu, Cerasella Indolean, Caracterizarea, valorificarea si regenerarea principalelor materii prime din industria chimica si petrochimica, Indrumator de lucrari practice. Ed. Presa Universitara Clujeana, 2007
6. Heinz Becker si colab., Organicum, Chimie organica practica. Ed St. si Enciclopedica, Bucureşti., 1982
7. Peter Wiesman , An introduction to Industrial Organic Chemistry, Second Edition, Applied Science Publisher, London New York, 1983
8. R.M. Roberts, J. C. Gilbert, L.B. Rodewald, A.S. Wingrove, Modern experimental organic chemistry, Fourth Edition, CBS College Publishing, Philadelphia, 1985